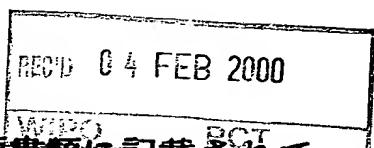


PCT/JP99/06057

09/582756 21.01.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月30日

1999/6057

出願番号
Application Number:

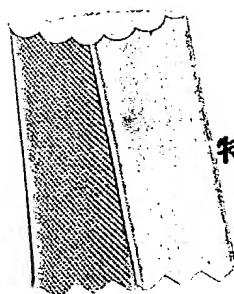
平成10年特許願第310371号

出願人
Applicant(s):

帝人株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

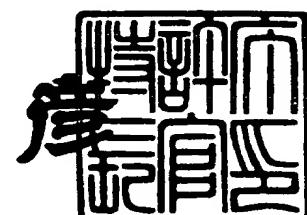
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許長官
Commissioner,
Patent Office

1999年11月26日

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3082255

【書類名】 特許願
【整理番号】 P31968
【提出日】 平成10年10月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/00
【発明の名称】 位相差板及びそれを用いた液晶表示装置
【請求項の数】 10
【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
【氏名】 内山 昭彦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
【氏名】 串田 尚
【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代表者】 安居 祥策
【代理人】
【識別番号】 100077263
【弁理士】
【氏名又は名称】 前田 純博
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010250
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

特平10-310371

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相差板及びそれを用いた液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び／または正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とかなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数は該負の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数よりも小さく、かつ

(3) 正の光学異方性を有する、

高分子配向フィルムからなることを特徴とする位相差板。

【請求項2】 (1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び／または正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とかなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数は該負の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数よりも大きく、かつ

(3) 負の光学異方性を有する、

高分子配向フィルムからなることを特徴とする位相差板。

【請求項3】 特定波長における位相差の比が下記式(4)および(5)を満足することを特徴とする請求項1または2記載の位相差板。

【数1】

$$0.60 < \Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550) < 0.97 \quad (4)$$

【数2】

$$1.01 < \Delta n \cdot d (650) / \Delta n \cdot d (550) < 1.35 \quad (5)$$

(ここで、 $\Delta n \cdot d (450)$ 、 $\Delta n \cdot d (550)$ 、 $\Delta n \cdot d (650)$ は、それぞれ波長450nm、550nm、650nmにおける高分子配向フィルムの位相差である。)

【請求項4】 高分子配向フィルムの波長550nmにおける位相差 $\Delta n \cdot d$ (550)が20nm以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の位相差板。

【請求項5】 波長550nmにおける位相差 $\Delta n \cdot d$ (550)が、該波長の四分の一であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の位相差板。

【請求項6】 正の屈折率異方性を有する高分子がポリ(2,6ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)であり、負の屈折率異方性を有するポリマーがポリスチレンであり、高分子配向フィルムが該2つのポリマーのブレンド高分子からなり、該ポリスチレンの比率が全体の67重量%以上75重量%以下を占めることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の位相差板。

【請求項7】 正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とからなる共重合体が、フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体であることを特徴とする請求項1、3、4または5に記載の位相差板。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の位相差板を用いることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の位相差板を用いることを特徴とする反射型偏光板。

【請求項10】 請求項5に記載の位相差板と偏光板を貼り合わせたことを特徴とする円偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶表示装置や防眩フィルム等の光学素子において用いられる、位相差値が測定波長400～700nmにおいて、短波長ほど小さい位相差板、及びそれを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

位相差板は液晶表示装置のSTN（スーパーツイステッドネマチック）方式等に用いられ、色補償、視野角拡大等の問題を解決するために用いられている。一般に、色補償用の位相差板の材料としてはポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィン等が用いられ、視野角拡大用の位相差板材料としては前記した材料に加えて高分子液晶、ディスコチック液晶等が用いられている。

【0003】

位相差板の一種である四分の一波長板は、円偏光を直線偏光に、直線偏光を円偏光に変換することが出来る。これは、液晶表示装置特に観測者側から見て裏面側の電極を反射電極とした偏光板一枚型の反射型液晶表示装置や、偏光板と四分の一波長板とを組み合わせたことからなる反射防止フィルム、また、コレステリック液晶等からなる右または左回りのどちらか一方の円偏光のみを反射する反射型偏光板等と組み合わされて用いられるようになっている。

【0004】

上記した偏光板一枚型の反射型液晶表示装置や反射型偏光板において用いられる位相差板は、可視光領域である測定波長400～700nm好ましくは400～780nmにおいて直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に変換する作用を有する必要がある。これを位相差板一枚で実現しようとすると、測定波長 $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$ 好ましくは $400 \sim 780 \text{ nm}$ において位相差が $\lambda/4 \text{ (nm)}$ となることがその位相差板の理想である。

【0005】

一般に四分の一波長板としては、上記した色補償用の位相差板材料等が用いられるが、これらの材料は複屈折に波長分散を持っている。一般に高分子フィルムの複屈折は測定波長が短波長ほど大きく、長波長ほど小さくなる。それゆえ、高分子フィルム1枚だけで測定波長 $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$ において、前記した理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど複屈折が小さくなるものを得ることは困難であった。

【0006】

理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど複屈折が小さくなるフィルムを得るために、特開平10-68816号公報には四分の一波長板と二分の一波長板を適当な角度で貼り合わせて用いるといった技術、また、特開平2-285304号公報にはアッペ数の異なる二枚の位相差板を積層するといった技術等が開示されている。

【0007】

さらに、前記した理想的な四分の一波長板ではないが、少なくとも二種類の有機高分子の混合体あるいは共重合体であって、前記二種類の有機高分子が単独で正負の屈折率異方性を有しあつ、それぞれの複屈折波長依存性が異なる構成を用いることにより、測定波長が短いほど複屈折が大きくなるフィルムが得られるとする技術が特開平3-29921号公報に開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

前記した理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど位相差が小さくなるフィルムを得るために、現状技術ではフィルムを二枚使わなくてはならず、フィルム貼り合わせ工程の増加やコスト増、光学設計上の負荷増大等の問題がある。また、特開平3-29921号公報では測定波長が短いほど複屈折を小さくする方法については何ら言及していない。本発明はこのような課題を解決し、フィルム一枚で測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板を実現出来るようにしたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために位相差板用の高分子材料を鋭意検討したところ、屈折率異方性が正の高分子と負の高分子からなるブレンド及び／または共重合体である高分子配向フィルムであって、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも小さくかつ該高分子配向フィルムの光学的異方性が正であるか、または、正の高分子単独の複屈折波長分散係数が負のそれよりも大きくかつ該高分子配向フィルムの光学的異方性が負であるならば、フィルム一枚でも測定波長が短いほ

ど、位相差が小さくなる位相差板を得ることが可能であることを見出した。

【0010】

すなわち本発明は、

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とかなるブレンド高分子及び／または正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とかなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数は該負の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数よりも小さく、かつ

(3) 正の光学異方性を有する、

高分子配向フィルムからなることを特徴とする位相差板である。

【0011】

また本発明は、

(1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とかなるブレンド高分子及び／または正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とかなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数は該負の屈折率異方性を有する高分子の複屈折波長分散係数よりも大きく、かつ

(3) 負の光学異方性を有する、

高分子配向フィルムからなることを特徴とする位相差板である。

【0012】

ここで、屈折率異方性が正とは、フィルムを公知の位相差板製造条件である T_g 近傍 ($T_g \pm 20^\circ\text{C}$) の条件で一軸延伸した場合、延伸方向の屈折率がそれに直交する面内の屈折率よりも大きくなることを言う。

【0013】

光学的異方性が負の場合には位相差が負となるので、本発明ではこの場合には位相差とは位相差の絶対値を指すものとする。

【0014】

本発明における高分子配向フィルムの配向とは、高分子分子鎖が特定の方向に並んだ状態を指しており、この状態はフィルムの位相差 ($\Delta n \cdot d$) 測定により測定し得るが、ここでいう配向とは測定波長 590 nm で $\Delta n \cdot d$ が 20 nm 以上を指す。 $\Delta n \cdot d$ は複屈折 Δn と膜厚 d の積である。配向は、通常フィルムの延伸によって生ずる。

【0015】

本発明の複屈折波長分散係数は測定波長 450 nm、550 nm の複屈折 Δn (450)、 Δn (550) の比である Δn (450) / Δn (550) と定義する。

【0016】

本発明が、測定波長が短いほど位相差が小さくなる必要条件である理由を以下に記す。

一般に、高分子Aと高分子Bの二成分からなるブレンド高分子（以下ブレンド体と呼ぶことがある）の複屈折 Δn は、以下のように表されることが知られている。（H. Saito and T. Inoue, J. Pol. Sci. Part B, 25, 1629 (1987)）

【0017】

【数3】

$$\Delta n = \Delta n_A^0 f_A \phi_A + \Delta n_B^0 f_B \phi_B + \Delta n_F \quad (1)$$

【0018】

ここで、 Δn_A^0 ：高分子Aの固有複屈折、 Δn_B^0 ：高分子Bの固有複屈折、 f_A ：高分子Aの配向関数、 f_B ：高分子Bの配向関数、 ϕ_A ：高分子Aの体積分率、 ϕ_B ：高分子Bの体積分率 ($= 1 - \phi_A$)、 Δn_F ：構造性複屈折である。一般に複屈折 Δn は $\Delta n = f \Delta n^0$ で表される。また、 Δn^0 は二色性赤外分光法と位相差測定等を組み合わせて求めることが出来る。

【0019】

(1) 式はポリマーA、B間の電子的な相互作用による分極率の変化は完全に無視しているが、以下でもこの仮定を採用する。また、本発明のような位相差板

用途では、光学的に透明であることが要求されることから、ブレンドは相溶ブレンドであることが好ましく、この場合には、 Δn_F は非常に小さく無視することが出来る。

【0020】

次に測定波長が短いほど複屈折が小さくなる位相差板についてだが、この測定波長として、ここでは450, 550 nmのみ考えるとする。この位相差板のこれらの波長における複屈折をそれぞれ、 $\Delta n(450)$ 、 $\Delta n(550)$ とするとき、 $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$ と表せる。通常の高分子フィルムからなる位相差板は $\Delta n(450) / \Delta n(550) > 1$ であることは言うまでもなく、例えばビスフェノールAとホスゲンの重合から得られるポリカーボネートの $\Delta n(450) / \Delta n(550)$ は1.08程度であり、複屈折の波長分散が小さいといわれるポリビニールアルコールでも1.01程度である。ここで、位相差とは複屈折とフィルムの膜厚の積であるとする。

【0021】

この $\Delta n(450) / \Delta n(550)$ を複屈折波長分散係数とすると、(1)式を用いて次の様に表される。

【0022】

【数4】

$$\begin{aligned} & \Delta n(450) / \Delta n(550) \\ & = (\Delta n_A^0(450) f_A \phi_A + \Delta n_B^0(450) f_B \phi_B) / (\Delta n_A^0(550) f_A \phi_A + \Delta n_B^0(550) f_B \phi_B) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、相溶ブレンドであるので $f_A = f_B$ と仮定すると、(2)式は以下のように書き表せる。

【0023】

【数5】

$$\begin{aligned} & \Delta n(450) / \Delta n(550) \\ & = (\Delta n_A^0(450) \phi_A + \Delta n_B^0(450) \phi_B) / (\Delta n_A^0(550) \phi_A + \Delta n_B^0(550) \phi_B) \end{aligned} \quad (3)$$

次に表1に記すような仮想的な値を(3)式に用いて、複屈折波長分散値につ

いて検討した。なお、表1では $\Delta n_A^0(450)$ 、 $\Delta n_B^0(450)$ の代わりに、高分子A、B単独の複屈折分散値を記した。

【0024】

【表1】

ケース	$\Delta n_A^0(550)$	$\Delta n_B^0(550)$	$\Delta n_A^0(450) / \Delta n_A^0(550)$	$\Delta n_B^0(450) / \Delta n_B^0(550)$
1	0.2	-0.1	1.01	1.15
2	0.2	-0.1	1.15	1.01
3	0.1	-0.2	1.01	1.15
4	0.1	-0.2	1.15	1.01

【0025】

式(3)は表1の値が与えられると ϕA の関数としてそれぞれ図2~5のように表される。表1では正の屈折率異方性を有する高分子を高分子A、負のそれを高分子Bとしているので、図2から5に記した漸近線よりも ϕA の少ない領域では、ブレンド体の光学異方性は負であり、一方、漸近線よりも ϕB の多い領域では、異方性は正である。ここで、光学異方性が正のフィルムとは、フィルムを一軸延伸(例えば延伸倍率2倍)した方向が面内の屈折率の最も大きな軸となるフィルムのことであり、光学異方性が負のフィルムとはフィルムを一軸延伸した方向に直交する方向が面内の屈折率の最も大きな軸となるフィルムのことである。

【0026】

図2~5より明らかなように、 $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$ となるためには、表1のケース1、3のように、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも小さくかつ該ブレンド高分子配向フィルムの光学異方性が正であるか、または、ケース2、4のように高分子単独の複屈折波長分散係数が負のそれよりも大きくかつ該ブレンド高分子配向フィルムの光学異方性が負である必要がある。ここでは、代表的な波長として450、550 nmを用いたが、他の波長を用いても同様に成立する。

【0027】

上記考察は、上記式(1)を基にした考察であるが、後述する実施例のように

実際の系でもこの考え方は非常によく成り立つので、この考え方方が正しいことは実施例でも証明される。

【0028】

さらに、上記式(1)は共重合でも成立し、上述した仮定はよく成り立つことが分かった。共重合においては上記式(1)における高分子A、Bはそれぞれの単独重合体と見なし上記考え方を適用すれば良い。

【0029】

また、上記式(1)から始まる考察は、2成分のみについて述べてきたが、3成分以上でもこの考え方は成り立つ。例えば、正の光学異方性を有する成分が2成分と負の異方性を有する成分が1成分ある系では、正の光学異方性を有する成分と負の異方性を有する成分が1成分ある系では、正の光学異方性を有する成分の複屈折値及び複屈折分散値等を正の異方性の2成分間の体積分率等で補正し、この二成分を1成分と見なし上記式(1)以下の考察の考え方を適用することが可能である。すなわち、他成分系でも正負の異方性を有する二成分として上記式(1)以下の考察の考え方を適用することが出来るので、多成分系でも本発明は、屈折率異方性が正の高分子と負の高分子からなるブレンド及び／または共重合体である高分子配向フィルムであって、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも小さくかつ該高分子配向フィルムの光学異方性が正であるか、またのそれよりも大きくかつ該高分子配向は、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも大きくかつ該高分子配向フィルムの光学異方性が負であるといった表現で表すことが可能である。

【0030】

複屈折 Δn は測定波長領域において長波長ほど大きい必要があるが、より具体的には、測定波長450, 550, 650 nmにおける高分子配向フィルムの位相差をそれぞれ $\Delta n \cdot d$ (450)、 $\Delta n \cdot d$ (550)、 $\Delta n \cdot d$ (650)としたとき、下記式(4)、(5)

【0031】

【数6】

$$0.60 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.97 \quad (4)$$

かつ

【0032】

【数7】

$$1.01 < \Delta n \cdot d (650) / \Delta n \cdot d (550) < 1.35 \quad (5)$$

を満足することが好ましい。これらの値から外れた場合は、例えば、 $\lambda/4$ 板として使用する場合において、400~700 nmの直線偏光をこのフィルムに入射した際、得られる偏光状態はある特定の波長では完全な円偏光が得られるものの、それ以外の波長では大きく円偏光からずれてしまうといった問題が生じる。

より好ましくは

【0033】

【数8】

$$0.60 < \Delta n \cdot d (450) / \Delta n \cdot d (550) < 0.95 \quad (4')$$

かつ

【0034】

【数9】

$$1.05 < \Delta n \cdot d (650) / \Delta n \cdot d (550) < 1.35 \quad (5')$$

である。

【0035】

また、このような位相差板を液晶表示装置特に偏光板一枚型反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた表示装置を得ることが出来る。さらに、左右どちらかの円偏光のみ反射する反射型偏光板において、円偏光を直線偏光に変換する素子として使用すれば、広帯域で良好な直線偏光が得られる。

【0036】

本発明の位相差板は、前述したようにブレンド高分子からなるものでも共重合体からなるものでもよい。

【0037】

ブレンド高分子であれば、光学的に透明である必要があることから相溶ブレンドまたは、各々の高分子の屈折率が略等しいことが好ましい。ブレンド高分子の具体的な組み合わせとしては、例えば負の光学異方性を有する高分子としてポリ(メチルメタクリレート)と、正の光学異方性を有する高分子としてポリ(ビニ

リデンフロライド)、ポリ(エチレンオキサイド)、ポリ(ビニリデンフロライドーコートリフルオロエチレン)の組み合わせ、正の光学異方性を有する高分子としてポリ(フェニレンオキサイド)と、負の光学異方性を有するポリスチレン、ポリ(スチレンーコーラウロイルマレイミド)、ポリ(スチレンーコーシクロヘキシルマレイミド)、ポリ(スチレンーコーフェニルマレイミド)の組み合わせ、負の光学異方性を有するポリ(スチレンーコーマレイン酸無水物)と正の光学異方性を有するポリカーボネート、また、正の光学異方性を有するポリ(アクリロニトリルーコーブタジエン)と負の光学異方性を有するポリ(アクリロニトリルーコースチレン)等を好適に挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に透明性の観点から、ポリスチレンと、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキサイド)等のポリ(フェニレンオキサイド)との組み合わせである。かかる組み合わせの場合、該ポリスチレンの比率が全体の67重量%以上75重量%以下を占めることが好ましい。

【0038】

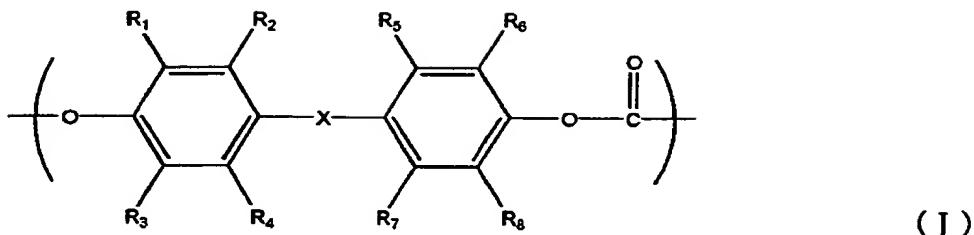
また、共重合体としては例えばポリ(ブタジエンーコーポリスチレン)、ポリ(エチレンーコーポリスチレン)、ポリ(アクリロニトリルーコーブタジエン)、ポリ(アクリロニトリルーコーブタジエンーコースチレン)、ポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等を用いることが出来る。特に、フルオレン骨格を有するセグメントは負の光学異方性となり得るため、フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等はより好ましく用いられる。

【0039】

ビスフェノール類とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成性化合物と反応させて製造されるポリカーボネート共重合体は透明性、耐熱性、生産性に優れており特に好ましく用いることが出来る。ポリカーボネート共重合体としては、フルオレン骨格を有する構造(I)と構造(II)を含む共重合体であることが好ましい。また、(I)の成分は1~99mol%含まれていることが好ましい。

【0040】

【化1】

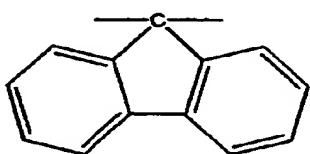


【0041】

(上記式(I)において、R₁～R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～6の炭化水素基から選ばれ、Xは

【0042】

【化2】

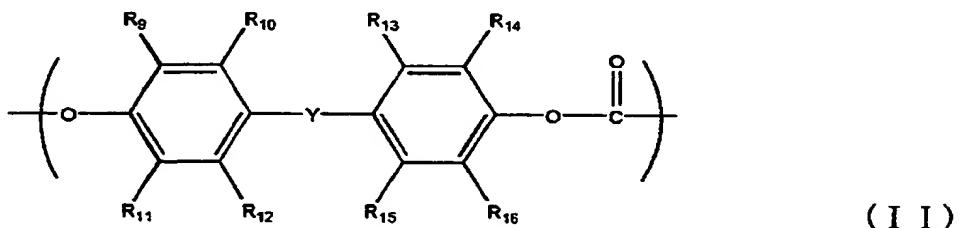


【0043】

である。)

【0044】

【化3】

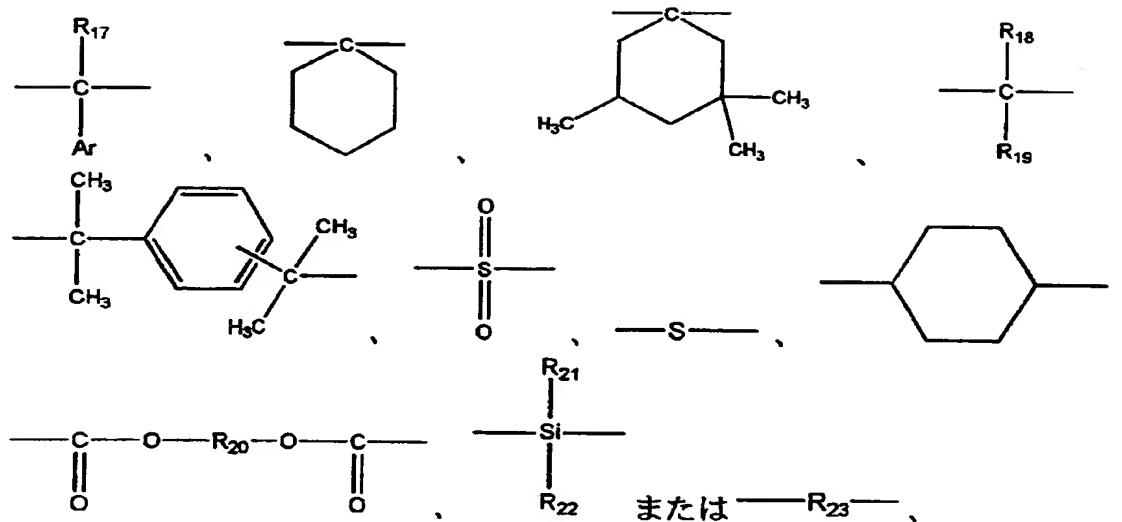


【0045】

(上記式(II)において、R₉～R₁₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれ、Yは

【0046】

【化4】



【0047】

(ここで、 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から、 R_{20} 、 R_{23} は炭素数1～20の炭化水素基から、また、Arは炭素数6～10のアリール基から選ばれる。))

【0048】

上記フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体としては、正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とからなるポリカーボネート共重合体として、特に、上記式(I)において $R_1 \sim R_8$ が水素原子であり、上記式(II)においてYが炭化水素基、好ましくはイソプロピリデン基であり、 $R_9 \sim R_{16}$ が水素原子であるもの（好ましくはビスフェノールA型）が好適である。

【0049】

上記したブレンド体、共重合体は公知の方法によって製造し得る。ポリカーボネート共重合体はジヒドロキシ化合物とホスゲンとの重結合による方法、溶融重縮合法等が好適に用いられる。

【0050】

本発明の位相差板は透明であることが好ましく、ヘーズ値は5%以下、全光線

透過率は85%以上であることが好ましい。また、ガラス転移点温度は90°C以上であることが好ましい。

【0051】

本発明の位相差板のフィルム化法は公知の溶融押し出し法、溶液キャスト法等が用いられるが、膜厚むら、外観等の観点から溶液キャスト法がより好ましく用いられる。溶液キャスト法における溶剤としては、メチレンクロライド、ジオキソラン等が好適に用いられる。

【0052】

また、延伸方法も公知の延伸方法を使用し得るが、好ましくは縦一軸延伸である。延伸性を向上させる目的で、公知の可塑剤であるジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、トリブチルfosフェート等のりん酸エステル、脂肪族二塩基エステル、グリセリン誘導体、グリコール誘導体等が用いられる。先述のフィルム製膜時に用いた有機溶剤をフィルム中に残留させ延伸しても良い。この有機溶剤の量としてはポリマー固形分対比1~20重量%であることが好ましい。

【0053】

位相差板の膜厚としては1μmから400μmであることが好ましい。

【0054】

さらに、フェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルfosフェート等の紫外線吸収剤や、色味を変えるためのブルーイング剤等を添加してもよい。

【0055】

上記高分子配向フィルムからなる位相差板は、波長550nmにおける位相差 $\Delta n \cdot d$ (550)が、該波長の四分の一であるとき、 $\lambda/4$ 板として使用することができる。測定波長550nmの四分の一の波長とは137.5nmであるが、好ましくは137.5nm±20nmより好ましくは137.5nm±10nmの範囲であれば、 $\lambda/4$ 板として十分機能を發揮しうる。

【0056】

本発明の位相差板のうち、 $\Delta n \cdot d$ が可視光において最も視感度の高い波長5

50 nmの四分の一波長のものを、偏光板一枚だけを使用し裏面電極を反射電極と兼ねた構成である反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた反射型表示装置を得ることが可能である。また、ゲストホスト型の液晶層の観測者に対して裏面側にこの位相差板を用いることも可能である。これらの場合の位相差板の役割は、直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に可視光領域において変換することであるが、本発明の位相差板はこのような目的を満足させることができある。

【0057】

また、これらのフィルムを上記液晶表示装置の液晶層を挟持するガラス基板の代わりに用いて、基板兼位相差板の役割を持たせても良い。

【0058】

また、左右どちらか一方の円偏光のみを反射するコレステリック液晶等から構成される反射型偏光板の円偏光を直線偏光に変換する素子としても、同様に使用することが出来る。

【0059】

本発明の位相差板を四分の一波長板として用い、偏光板に貼り合わせたものは自然偏光を円偏光に変換できる円偏光板となる。これはプラズマディスプレイ等の前面板における反射防止フィルムとして利用した場合、反射光の色付きを低減することが可能である。また、タッチパネル等の反射防止にも利用することが可能である。

【0060】

液晶表示装置、反射型偏光板等において用いられる位相差板の要求特性として、位相差板に入射する角度が正面入射から斜め入射に変化しても位相差が変化しないことが要求される場合がある。この場合には、三次元屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z で表される

【0061】

【数10】

$$Nz = (nx - nz) / (nx - ny)$$

が0.3～1.5の間であることが好ましい。特に $Nz = 0.5$ のとき、位相差

板に入射する角度が正面入射から変化してもほとんど位相差が変化しない。この三次元屈折率は位相差板を屈折率回転橈円体と仮定し、位相差の入射角依存性を測定することにより得られる。

【0062】

また、本発明の位相差板は、粘着層、接着層を介して偏光板と貼り合わせて円偏光板としたり、また、位相差板上に何らかの材料をコーティングして湿熱耐久性を向上させたり、耐溶剤性を改良したりしても良い。

【0063】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(評価法)

本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである

(1) 位相差 ($\Delta n \cdot d$) の測定

分光エリプソメータである日本分光(株)製の商品名『M150』により測定した。

(2) 全光線透過率及びヘーズの測定

日本工業規格JIS K7105『プラスチックの光学的特性試験方法』に準じ積分球式光線透過率測定装置により測定した。評価装置としては、日本電色工業(株)製の色差・濁度測定器(商品名『COH-300A』)を用いた。

【0064】

【実施例1】

負の屈折率異方性を有する高分子としてポリスチレン(和光純薬工業(株)より入手)、正の屈折率異方性を有する高分子としてポリフェニレンオキサイド(ポリ(2,6-ジメチル 1,4-フェニレンオキサイド) 和光純薬工業(株)より入手)を、それぞれ70、30重量%の比率でクロロホルムに溶解させ、固体分濃度18重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し、温度130℃、3倍に一軸延伸した。本フィルムのガラス転移

点温度は125℃であった。

【0065】

表2に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は負であることを確認した。表2でdは位相差板の膜厚(nm)である。

【0066】

また、ポリスチレン単独の複屈折波長分散係数は1.06、ポリフェニレンオキサイドのそれは1.15であった。

【0067】

参考として、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドのブレンド比率を変えた際の複屈折波長分散係数とポリフェニレンオキサイドの体積分率との関係を図1に記す。ポリフェニレンオキサイドの少ない領域では、光学異方性は負であり、複屈折波長分散係数が1より小さくなる領域が存在することが分かる。一方、ポリフェニレンオキサイドの多い屈折率異方性が正の領域ではその値は1より大きい。

【0068】

次に、前述の式(3)を用いて計算した図1のような体積分率と複屈折波長分散係数との関係を図6に記す。図6はポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドの波長550nmにおける固有複屈折をそれぞれ、-0.10、0.21(D. Lefebvre, B. Jasse and L. Monnerie, Polymer 23 706-709 (1982) を参考)として計算した。図1と図6の一一致は良いといえる。ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドの密度はそれぞれ、1.047、1.060g/cm³とした。

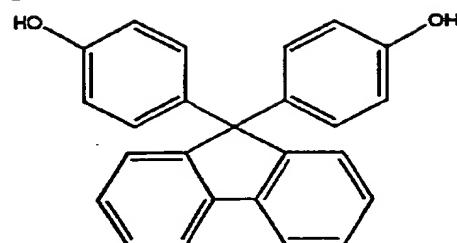
【0069】

[実施例2]

ホスゲンと下記式(I.II), (IV)で表わされるビスフェノールを重結合することにより、ポリカーボネート共重合体を作製した。(I.II), (IV)のモノマーの仕込み量比をそれぞれ72, 28mol%とした。得られた共重合体の組成比も同様であった。

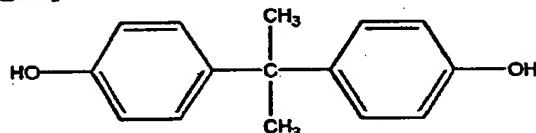
【0070】

【化5】



【0071】

【化6】



【0072】

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固体分濃度23重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し、温度200°Cで2倍で一軸延伸し、位相差板を得た。

【0073】

表2に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0074】

また、モノマー(IV)とホスゲンとの単独重合体の複屈折波長分散係数は1.08で正の屈折率異方性を有し、一方、モノマー(III)とホスゲンとの単独重合体の複屈折波長分散係数は1.13で負の屈折率異方性を有することが分かった。

【0075】

[比較例1]

実施例1と同様に、負の屈折率異方性を有する高分子としてポリスチレン(和光純薬工業(株)より入手)、正の屈折率異方性を有する高分子としてポリフェニレンオキサイド(ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド))

和光純薬工業（株）より入手）を、それぞれ65、35重量%の比率でクロロホルムに溶解させ、固体分濃度18重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し、温度130℃、3倍に一軸延伸した。本フィルムのガラス転移点温度は134℃であった。

【0076】

表2に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が大きくなりかつ、屈折率異方性は正であり、目的のフィルムが得られないことが分かった。

【0077】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1
△n·d(450)	-119.1	91.8	166.0
△n·d(550)	-138.0	102.1	137.1
△n·d(650)	-147.8	107.4	124.3
△n·d(450) / △n·d(550)	0.863	0.899	1.211
△n·d(650) / △n·d(550)	1.071	1.052	0.907
ヘ-ズ' (%)	0.7	0.9	0.7
全光線透過率 (%)	91.1	90.2	91.2

【0078】

【実施例3】

実施例1で作製したフィルムを一枚偏光板反射型液晶表示装置に組み込み評価した。その構成は観測者側から、偏光板／実施例1で作製した位相差板／ガラス基板／ITO透明電極／配向膜／ツイストネマチック液晶／配向膜／金属電極兼反射膜／ガラス基板である。各層間の粘着層は省略してある。電圧オフ時に白表示となるような貼り合わせ角度にして、目視にて色味の評価を実施した。この位相差板はλ/4板として機能している。特に黒表示時における着色が少なく、それによりコントラストが高く視認性に優れることが確認できた。

【0079】

【実施例4】

実施例1で作製したフィルムをコレステリック液晶からなる反射型偏光板上に設置して、市販のバックライト／コレステリック液晶層／実施例1のフィルム／偏光板の構成にて色味を評価した。実施例1のフィルムは $\lambda/4$ 板として機能している。そのフィルムの遅相軸と偏光板の偏光軸のなす角を45°とした。偏光板から出射された光は着色の少ない白状態であった。

【0080】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により屈折率異方性が正の高分子と負の高分子からなるブレンド及び／または共重合体である高分子配向フィルムであって、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも小さくかつ該高分子配向フィルムの光学異方性が正であるか、または、正の高分子の複屈折波長分散係数が負のそれよりも大きくかつ該高分子配向フィルムの光学異方性が負である高分子配向フィルムを用いることにより、フィルム1枚だけでも、測定波長が短波長ほど複屈折が小さい位相差板を得ることが可能となった。そのような複屈折波長分散性を有し、かつ、測定波長550nmにおける位相差を四分の一波長にした位相差板は、広い波長領域において円偏光を直線偏光に、直線偏光を円偏光に変換する位相差板として機能するので、偏光板一枚型やゲストホスト型の反射型液晶表示装置、そして片方の円偏光だけ反射するような反射型偏光素子に応用することにより、画質に優れる液晶表示装置や高性能の反射型偏光素子を生産性良く提供することが出来るといった効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1におけるブレンド体の複屈折波長分散とポリフェニレンオキサイド体積分率との関係を記す。（実測値）

【図2】

上記式(3)における表2のケース1の値を用いて計算した複屈折波長分散と高分子Aの体積分率との関係を記す。

【図3】

上記式(3)における表2のケース2の値を用いて計算した複屈折波長分散と高分子Aの体積分率との関係を記す。

【図4】

上記式(3)における表2のケース3の値を用いて計算した複屈折波長分散と高分子Aの体積分率との関係を記す。

【図5】

上記式(3)における表2のケース4の値を用いて計算した複屈折波長分散と高分子Aの体積分率との関係を記す。

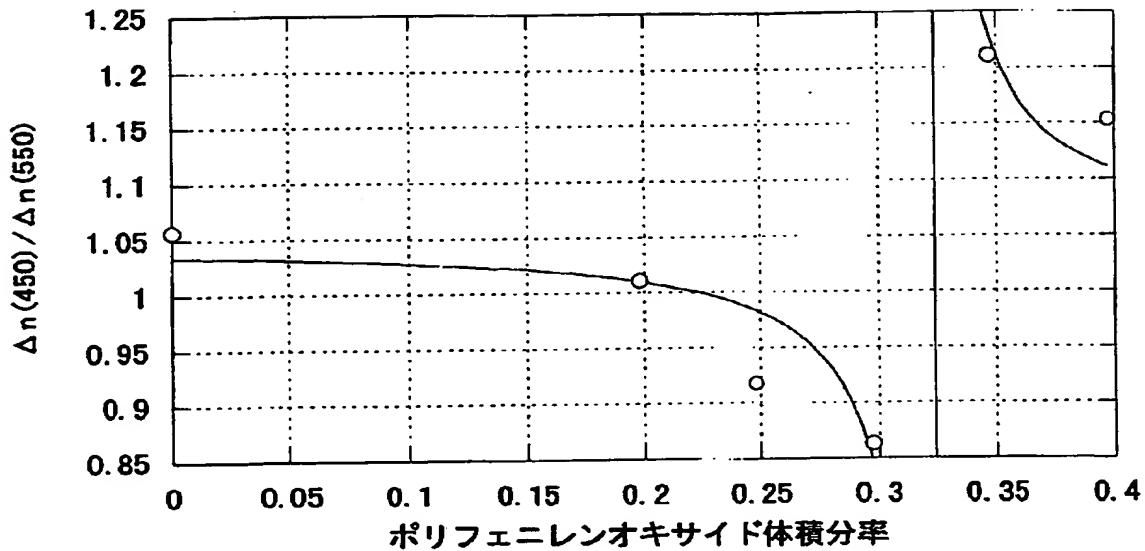
【図6】

実施例1に記載したブレンド体の複屈折波長分散とポリフェニレンオキサイド体積分率との関係を記す。(上記式(3)を用いた計算値)

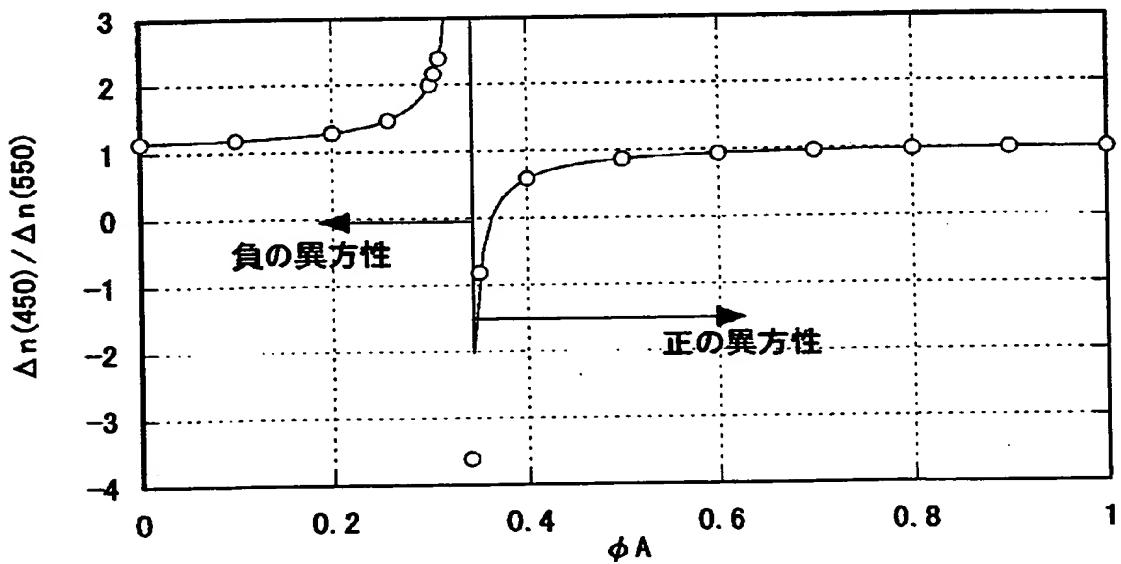
【書類名】

図面

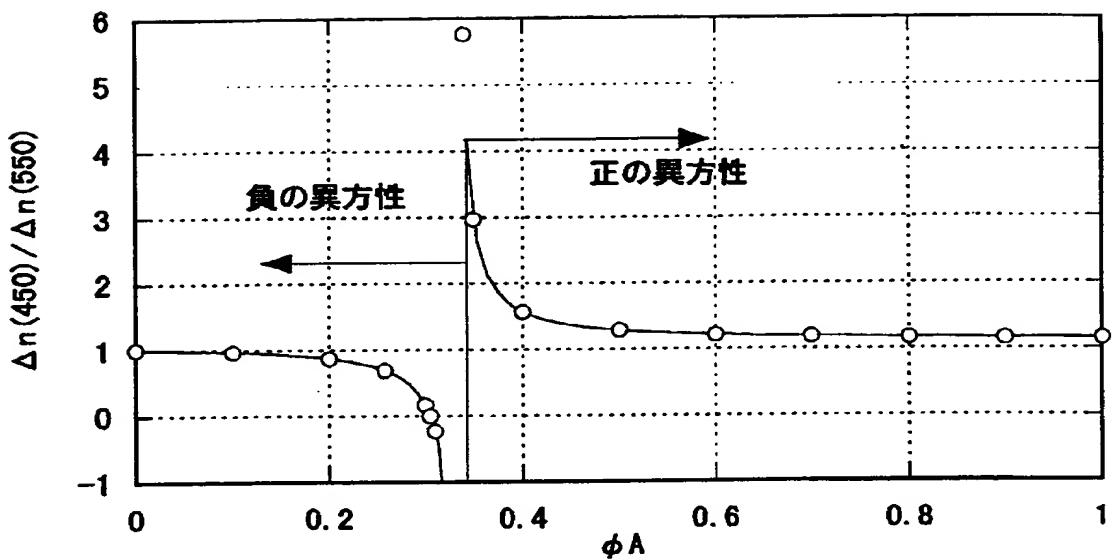
【図1】



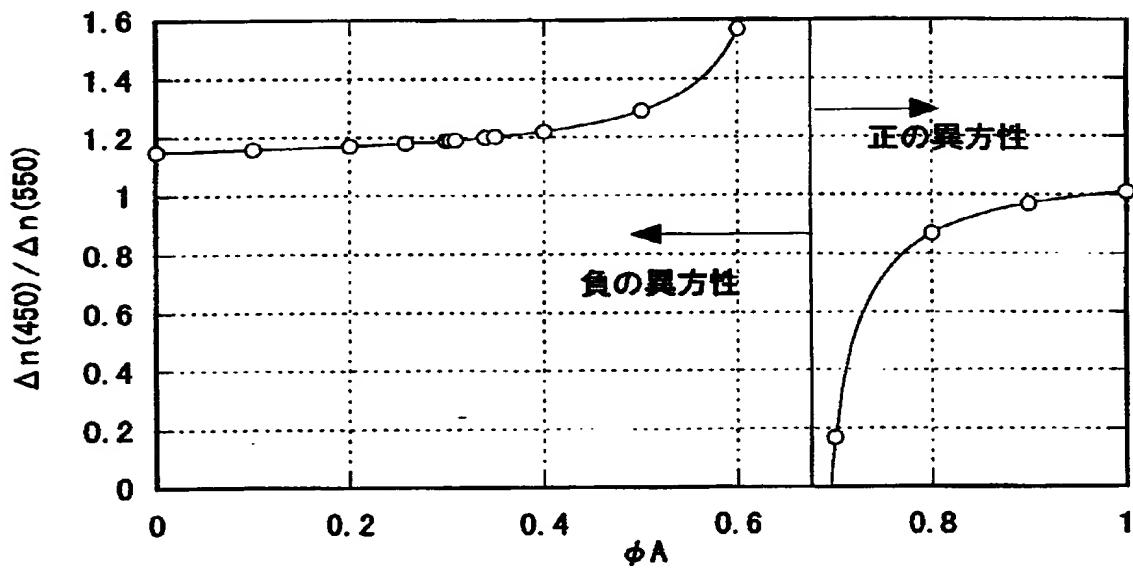
【図2】



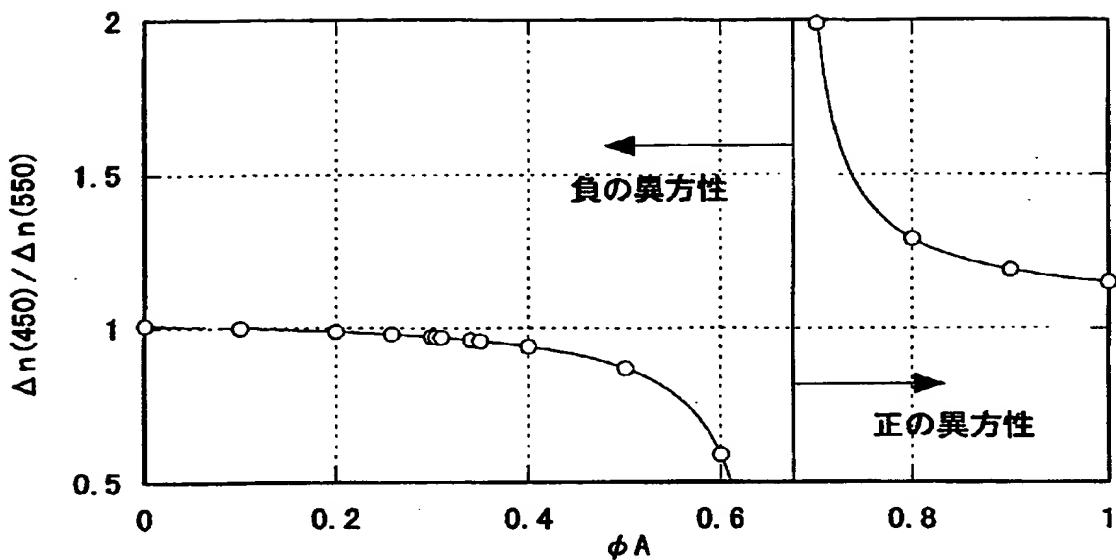
【図3】



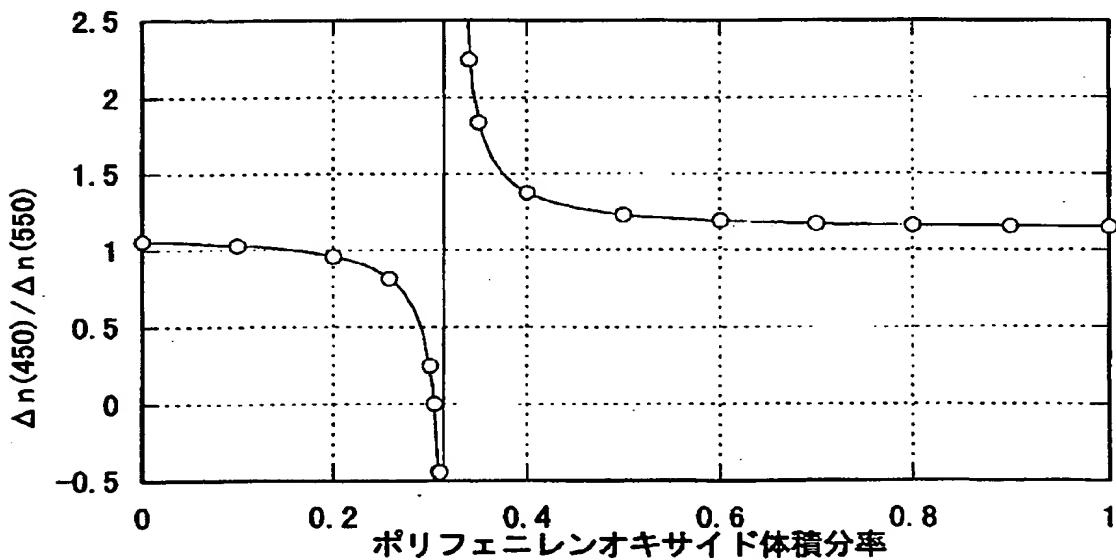
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 フィルム一枚で測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板を提供する。

【解決手段】 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び／または正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー成分とからなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(1) 該正の高分子の複屈折波長分散係数は該負の高分子の複屈折波長分散係数よりも小さく、かつ正の光学異方性を有する高分子配向フィルムからなるか、または

(2) 該正の高分子の複屈折波長分散係数は該負の高分子の複屈折波長分散係数よりも大きく、かつ負の光学異方性を有する、

高分子配向フィルムからなることを特徴とする位相差板。

【選択図】

なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名 帝人株式会社

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル 帝人

株式会社内

【氏名又は名称】 前田 純博